

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭64-3655

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑳ 公告 昭和64年(1989)1月23日

B 29 C 47/04
// B 29 K 23:00
105:24

6660-4F

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ラミネート成形品の製造法

㉑ 特 願 昭56-91921

㉒ 公 開 昭57-207019

㉓ 出 願 昭56(1981)6月15日

㉔ 昭57(1982)12月18日

㉕ 発 明 者 松 本 良 雄 岡山県倉敷市広江三丁目1番31-41号
㉖ 発 明 者 藤 井 敏 雄 岡山県倉敷市広江三丁目1番100-615号
㉗ 発 明 者 長 谷 川 幸 一 岡山県倉敷市広江三丁目1番65-24号
㉘ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉙ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名
審 査 官 堀 泰 雄

1

2

㉚ 特許請求の範囲

1 ポリエチレン系樹脂に半減期が10時間となる温度が100~170℃である有機過酸化物を、ポリエチレン系樹脂100重量部に対し0.01~0.5重量部添加し、260~360℃でTダイからフィルム状または

シート状に押出し、次いで該フィルムまたはシートが熔融状態にあるうちに基材に押圧することを特徴とするラミネート成形品の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、フィルム状、シート状等の基材にポリエチレン系樹脂をTダイ法に製膜してラミネートし、ラミネート成形品を製造する方法に関する。詳しくは、Tダイ法で分子量の低いポリエチレン系樹脂または分子量分布の狭いポリエチレン系樹脂をネックインを起こさずにフィルム状、シート状等の基材に高温押出製膜してラミネート成形品を製造する方法に関する。

従来、ポリエチレン系樹脂の押出ラミネートは、高温下で熔融樹脂を押出し、得られた熔融樹脂フィルムを空気と接触させることによりその表面を酸化、活性化させ、フィルム状、シート状等の他の基材と張り合わせるにより製造されていた。この場合、熔融樹脂温度は高い程空気による酸化の程度が大きく、基材との接着強度は大き

くなるが、一般には、300℃を越える温度域での成形であるため、以下のような種々の問題が生起する。

例えば、紙のようにしみ込み易いフィルム状基材へラミネートする場合には、流動性に優れた分子量の低い樹脂を用いることが望ましいが、余りに分子量が低いとTダイから押出した熔融樹脂フィルムの幅が小さくなるという、いわゆるネックインの現象が大きくなったり、押出製膜されたフィルムの両側が厚肉となる、いわゆる耳高現象を起こすため、耳側をスリットカットしなければならず生産性が低下する。

また、同様に分子量分布の狭い樹脂の場合にもネックインが大きくなるなど上述のような問題が生じる。

ネックインが大きくなる原因は、分子量の低い樹脂または分子量分布の狭い樹脂を熔融状態で引張変形する際に粘度(伸長粘度)が小さい、すなわち、熔融物の弾性回復力が小さいために、Tダイスリットから押出された時の形状が保持できないことに起因する。

そこで、ネックインを小さくする対策として熔融弾性を上げるためラミネート加工の際に、熔融樹脂フィルムの温度を低くすることが考えられるが、温度が低くなると熔融樹脂フィルムの表面が十分に酸化されず、ラミネート成形品の接着強度が低下する。

本発明者らは、このような状況に鑑み、上記問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリエチレン系樹脂に特定の有機過酸化物を添加して所定の温度域でラミネート加工することにより上記のような問題点を解決できることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところは、ポリエチレン系樹脂に半減期が10時間となる温度が100～170℃の有機過酸化物を、ポリエチレン系樹脂100重量部に対し0.01～0.5重量部添加し、260～360℃でTダイからフィルム状またはシート状に押出し、次いで該フィルムまたはシートが熔融状態にあるうちに基材に押圧することの特徴とするラミネート成形品の製造法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する有機過酸化物としては、半減期が10時間となる温度が100～170℃、好ましくは110～160℃のものであり、具体的には、*t*-ブチルパーオキサイド（半減期が10時間となる温度167℃）、クメンハイドロパーオキサイド（同158℃）、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド（同122℃）、*p*-メンタンハイドロパーオキサイド（同133℃）、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジハイドロパーオキサイド（同154℃）、1, 1, 3, 3-テトラメチル-*t*-ブチルハイドロパーオキサイド（同153℃）等のモノアルキルハイドロパーオキサイド、あるいは、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド（同124℃）、*t*-ブチルクミルパーオキサイド（同120℃）、ジクミルパーオキサイド（同118℃）、 α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（同114℃）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン（同122℃）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサノ-3（同120℃）等のジアルキルパーオキサイドが挙げられる。

上記のような有機過酸化物を添加するとネックインや耳高現象が防止できるのは、有機過酸化物から発生したフリーラジカルにより、ポリエチレン系樹脂の分子間に部分的にカップリングが起こり見掛け分子量が増加し熔融樹脂の伸長粘度が向上するためと推察される。

本発明の有機過酸化物は、他の有機過酸化物に比し、水素引抜き効果が著しく小さいので、高温

下のラミネート加工時でも比較的安定していることが特徴である。他の有機過酸化物は水素引抜き効果が大きいため分解し易く、所定の温度になるまでに大部分が分解してしまい本発明の効果は得られない。

本発明にいう有機過酸化物以外の有機過酸化物あるいは無機過酸化物を添加した場合、ポリエチレン系樹脂の架橋の程度が大きくなりすぎてゲルが多発し、それらのゲルが応力集中点となり、熔融樹脂膜が破れ易くなり、薄肉製膜が不可能となる。あるいは、押出過程で架橋を起こし、熔融樹脂が流動性を失ない、成形機による押出しが不可能となつたりする。

一方、本発明の有機過酸化物を添加すると架橋によるゲルの発生は実質上認められない。即ち、分子間カップリングが架橋を生じるほど強くはなく、もつぱら溶融体の伸長粘度を大きくすることにのみ作用し、したがって、ゲルとして感知される未溶融状の架橋物は発生せず、ゲルの発生も少なくなるためと考えられる。

有機過酸化物の添加量は、樹脂100重量部に対して0.01～0.5重量部、好ましくは0.02～0.4重量部である。添加量が0.5重量部より多い場合は、ゲルの発生が増加して薄肉成形が困難となり、逆に0.01重量部より少ない場合は、本発明の効果が充分に現われない。

ポリエチレン系樹脂と有機過酸化物との混合方法は、通常行なわれている方法でよく特に限定されない。例えばバンバリーミキサー、コンティニアスミキサー等を使用してポリエチレン系樹脂中に所定量の有機過酸化物を混練しペレット化する方法、あるいは直接成形機に投入する方法で行なえば良い。また、ポリエチレン系樹脂中に有機過酸化物を高濃度で混合したものをあらかじめペレットにし、次いで有機過酸化物を含有しない樹脂のペレットに混合する、いわゆるマスターバッチ方式で混合することもできる。

押出ラミネート加工する温度は、260～360℃、好ましくは270～350℃である。360℃以上では本発明の効果が小さく、またゲルの発生が増加するので好ましくない。260℃以下では、フィルム状基材との接着強度が不十分となる。

押出ラミネート加工するポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレ

5

ン他にエチレン系共重合体が使用できる。たとえば、50重量%以下、好ましくは20重量%以下のプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ビニルアセテート、アクリル酸、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーを含有するエチレン系共重合体を使用できる。また、エチレン-アクリル酸コポリマーを金属イオンで中和したポリエチレンアイオノマーも使用可能である。

ポリエチレン系樹脂としては、ポリエチレンと他の重合体とのポリエチレン系ブレンド組成物も使用できる。該ポリエチレン系ブレンド組成物の他の重合体の含有量は、50重量%以下、好ましくは20重量%以下となるように配合される。上記他の重合体としては、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリエチレンアイオノマー等が挙げられる。

更に、本発明においては、ポリエチレン系樹脂と共に必要に応じて任意に顔料、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の樹脂に常用される添加剤を添加しても良い。

ポリエチレン系樹脂にラミネート加工するフィルム状、シート状基材としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル、ポリスチレン、アルミニウム箔、紙、セロハン等のフィルム状、シート状材料が使用可能である。これら基材は通常のフィルム状のほか、織布状シート、布状シートの形態で使用することもできる。

第1図は本発明方法に用いるラミネーターの一例を示す説明図である。

図中1はTダイ、2は基材、3は押圧ロール、4は冷却ロール、5はラミネート成形品、6はガイドロールをそれぞれ示す。

熔融樹脂フィルムをTダイ1からフィルム状基材2の表面に押出し、押圧ロール3と冷却ロール4の間を通して接着する。次いで熔融樹脂フィルムが積層（ラミネート）されたラミネート成形品5を冷却ロール4で冷却し、ガイドロール6を通して巻取工程に送る。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説

6

明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中メルトインデックス（以下MIと略記する）は、ASTMD1238-657に従い、また密度はASTMD1505-681に従って測定した値である。

また、各実施例および比較例は以下のものを用いてラミネート加工したものである。

○成形機

ラミネーター：住友重機械工業㈱製、スクリュー径40φ

Tダイ：ストレートマニホールドダイ450mm、幅スクリュー回転数：45r.p.m

引取速度：80m/min

冷却ロール温度：15.5℃

冷却ロール：セミマツ仕上

○フィルム状基材：東京セロファン紙㈱製、セロファンPT#300厚み=21μ、幅500mm

○ラミネート用熱可塑性合成樹脂

低密度ポリエチレン：三菱化成工業㈱製、ノバテック-LM4240(MI=22、密度=0.918)（ノバテックは三菱化成工業㈱の登録商標）

ラミネートコート厚み：25μ

実施例 1

低密度ポリエチレン100重量部に有機過酸化物としてp-メンタンハイドロパーオキシド（日本油脂㈱製、パーメンタH）を0.03重量部添加し、バンバリーミキサーにより混合ペレット化した後、310℃で前述の成形機によりラミネート成形品を得た。得られたラミネート成形品につき、ネックイン、接着強度、ゲルの状況を測定した。

各測定方法を以下に示す。

(1) ネックイン：

(Tダイ直後の熔融樹脂フィルムの幅)-(冷却ロール直前の熔融樹脂フィルムの幅)を測定した値

(2) 接着強度：

幅25mmのたんざく形のラミネート製品をはがしていく時の最高強度であり、引張速度300m/min、測定温度20℃、相対湿度65%で測定した値

(3) ゲルの状況：

製膜した熔融樹脂のゲルの発生状況を観察したものであり、Tダイよりラミネート加工条件

と同条件で熔融樹脂を押出し、ラミネート加工せずにそのまま流れ流しにして熔融樹脂フィルム（0.5mm以上）をカウントしたもの評価の基準は下記の通りである。

○…… 1分間に10個以内

△…… // 10～40個

×…… // 40個以上

結果は第1表に示した。

実施例 2

p-メンタンハイドロパーオキシドの使用量を0.2重量部とした以外は実施例1と同じに行なった。結果は第1表に示した。

実施例 3、4

ラミネート加温温度をそれぞれ270℃、345℃とした以外は実施例1と同じに行なった。結果は第1表に示した。

実施例 5、6

有機過酸化物として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 4, 4-テトラヒドロパーオキシド（日本油脂㈱製、パーオクタH）または α, α' -ビス（t

ブチルパーオキシソプロピル）ベンゼン（日本油脂㈱製、ペロキシモン）を使用した以外は実施例1と同じに行なった。結果は第1表に示した。

5 比較例 1～3

p-メンタンハイドロパーオキシドの使用量を0.7重量部、0.008重量部および0（無添加）とした以外は実施例1と同じに行なった。結果は第2表に示した。

比較例 4、5

ラミネート加工温度をそれぞれ240℃、380℃とした以外は実施例1と同じに行なった。結果は第2表に示した。

比較例 6

有機過酸化物としてt-ブチルパーオキシソブチレート（日本油脂㈱製、パーブチルIB、半減期が10時間となる温度は78℃）を使用した以外は実施例1と同じに行なった。結果は第2表に示した。

第 1 表

実施例No	有機過酸化物			ラミネート加工温度(℃)	ネックイン(mm)	接着強度(g/2.5cm)	ゲルの状況
	種類	半減期が10時間となる温度(℃)	量(重量部)				
1	p-メンタンハイドロパーオキシド	133	0.03	310	35	410	○
2	//	//	0.2	//	30	410	○
3	//	//	0.03	270	30	360	○
4	//	//	//	345	40	420	○
5	1,1,3,3-テトラメチル-2,2,4,4-テトラヒドロパーオキシド	153	//	310	35	410	○
6	α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン	114	//	//	30	400	○

第 2 表

比較例No	有機過酸化物			ラミネート加工温度(℃)	ネックイン(mm)	接着強度(g/2.5cm)	ゲルの状況
	種類	半減期が10時間となる温度(℃)	量(重量部)				
1	p-メンタンハイドロパーオキシド	133	0.7	310	30	—	×
2	//	//	0.008	//	120	400	○
3	//	//	0	//	150	400	○

比較 例No.	有機過酸化物			ラミネ ート加 工温度 (°C)	ネット ク イン (mm)	接着強度 (g/2.5cm)	ゲル の状 況
	種 類	半減期が10時間 となる温度(°C)	量 (重量部)				
4	//	//	0.03	240	25	250	○
5	//	//	//	380	65	—	×
6	t-ブチルパーオキシイソブ チレート	78	//	310	25	200	△

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法に用いるラミネーターの一
例を示す説明図である。

10 図中1はTダイ、2は基材、3は押圧ロール、
4は冷却ロール、5はラミネート成形品、6はガ
イドロールをそれぞれ示す。

第 1 図

